

25.12.03

PCT/JP03/16714

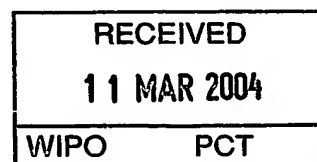
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-002775  
[ST. 10/C]: [JP2003-002775]



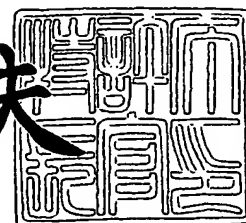
出 願 人  
Applicant(s): 日本碍子株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月26日


特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3006521



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04227

【提出日】 平成15年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D 1/00  
C09D 7/00  
B01J 35/04

【発明の名称】 コート材、及びコート材を用いたセラミックスハニカム  
構造体の製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 平井 貞昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県香取郡神崎町武田 2 0 番 8 号 東芝モノフラック  
ス株式会社内

【氏名】 城木 佳宏

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県香取郡神崎町武田 2 0 番 8 号 東芝モノフラック  
ス株式会社内

【氏名】 藤井 幹也

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000221236

【氏名又は名称】 東芝モノフラックス株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100088616**【弁理士】****【氏名又は名称】** 渡邊 一平**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 009689**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9001231**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コート材、及びコート材を用いたセラミックスハニカム構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなることを特徴とするコート材。

【請求項2】 前記セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である請求項1に記載のコート材。

【請求項3】 前記セラミックス粉末が、コーージェライト粉末である請求項1又は2に記載のコート材。

【請求項4】 平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなることを特徴とするコート材。

【請求項5】 セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる請求項1～4のいずれか一項に記載のコート材。

【請求項6】 セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、前記多孔質体の表面に外壁を形成するために用いられる請求項1～5のいずれか一項に記載のコート材。

【請求項7】 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

前記セラミックス粉末のタップかさ密度が、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上であること  
を特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】 前記セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対す

る含有割合が80質量%以下である請求項7に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】 セラミックス粉末が、コージェライト粉末である請求項7又は8に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

前記セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、前記セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する割合が、80質量%以下であることを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 前記コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる請求項7～10のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。


#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミックス粉末を主成分とするコート材、及びコート材を用いたセラミックスハニカム構造体の製造方法に関し、更に詳しくは、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができ、コート材、及びこれを用いた、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離が有効に防止されるセラミックスハニカム構造体の製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 従来、自動車の排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )及び炭化水素( $\text{HC}$ : Hydro Carbon)等を浄化する触媒を担持するための触媒担体として、或いは排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子を捕集するためのフィルタとして、セラミックスからなるハニカム構造体(セラミックスハニカム構造体)が用いられている。



【0003】 このようなハニカム構造体は、流体の流路となる複数のセルを有する多孔質体からなる、ハニカム形状のセル構造体を備えてなるものである。また、このセル構造体を構成する複数のセルの内部（セルを区画する隔壁）に触媒液を含浸させ、乾燥し、焼き付けることによって触媒を担持させることができ、触媒体として用いることができる。

【0004】 年々強化される排ガス規制に対応しなければならない近年にあつては、低燃費化・高出力化の要請から、触媒担体及びフィルタの圧力損失を低減するとともに、排ガス浄化効率の向上が要求されている。このような要求に応えるためには、セルを区画する隔壁を薄くして圧力損失を低減するとともに、エンジン始動後に早期に触媒を活性化させ浄化性能を向上させる必要がある。

【0005】 一方、トラックやバス等の排気量が大きい大型車両に搭載するために、大型のセラミックスハニカム構造体の需要が多い。従って、薄壁かつ高気孔率の大型セラミックスハニカム構造体を、簡易かつ歩留り良好に製造し提供することが産業界から要請されている。

【0006】 このような構造的特徴を有するセラミックスハニカム構造体は、隔壁が薄く、高気孔率であるが故に、機械的強度が低いという問題がある。そこで、大型のセラミックスハニカム構造体においては、機械的強度を向上させ、使用時の変形や破損等を防止するために、補強手段を配設することが行われている。例えば、図2に示すように、ハニカム構造のセル構造体1の外周に外壁5を設ける、又は所定の補強材料等により構成された補強層（被覆層）を配設する等により、セラミックスハニカム構造体の機械的強度を向上させる方法等が提案されている（例えば、特許文献1～5参照）。

【0007】 しかしながら、上述の方法によれば、例えばセル構造体の外周に設けられた外壁にクラックが発生したり、外壁自体が剥れたりする場合があります、セラミックスハニカム構造体の機械的強度が低下するという問題がある。更に、このように外壁にクラックが発生したセラミックスハニカム構造体の隔壁に触媒を担持させようとする、触媒を担持する工程においてクラックより触媒液が漏出してしまふという問題もある。また、セル構造体の外周にコート材を塗布するに際しても、塗布したコート材が剥れ易い等、必ずしも塗工性が良好ではない場

合があり、製造歩留りが低いといった問題がある。

【0008】

【特許文献1】

特公昭51-44713号公報

【特許文献2】

実開昭50-48858号公報

【特許文献3】

実開昭53-133860号公報

【特許文献4】

実開昭63-144836号公報

【特許文献5】

特許第2613729号公報

【0009】


【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に外壁を形成することができるコート材、及び外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難く、製造歩留り良好なセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、タップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなることを特徴とするコート材（第一の発明）が提供される。

【0011】 本発明（第一の発明）においては、セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する含有割合が80質量%以下であることが好ましく、セラミックス粉末が、コーゼライト粉末であることが好ましい。

【0012】 また、本発明によれば、平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合が80



質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなることを特徴とするコート材（第二の発明）が提供される。

【0013】 本発明（第一及び第二の発明）のコート材は、セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、多孔質体の表面に外壁を形成するために好適に用いられる。

【0014】 本発明（第一及び第二の発明）においては、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなることが好ましく、セラミックス粉末が、コーゼライト粉末であることが好ましい。

【0015】 また、本発明によれば、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、前記セラミックス粉末のタップかさ密度が、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法（第三の発明）が提供される。

【0016】 本発明（第三の発明）においては、セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する含有割合が80質量%以下であることが好ましく、セラミックス粉末が、コーゼライト粉末であることが好ましい。

【0017】 また、本発明によれば、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、前記セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、前記セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する割合が、80質量%以下であることを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法（第四の発明）が提供される。



【0018】 本発明（第三及び第四の発明）においては、コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0020】 本発明者らは、例えばセラミックスからなる多孔質体は、その外周に塗布されたコート材に含まれる水分を急速に奪い易く、塗布されたコート材により形成された層（コート層）内の各部位で水分含有率差が発生し易くなることを見出した。即ち、これに起因して、①コート層内の各部位で収縮率に差が生じて外壁にクラック等が発生し易く、また、②コート材の粘度が急激に上昇してその塗工性が低下してしまうことを見出し、コート材に主成分として含まれるセラミックス粉末の特性を規定して、多孔質体への急激な水分の移動を抑制等することにより、本発明に到達した。

【0021】 第一の発明は、タップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなることを特徴とするコート材である。このように、タップかさ密度が前記数値以上である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなる第一の発明の一実施形態であるコート材を、例えばセラミックスからなる多孔質体の外周表面等を被覆するように塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、このコート層に含まれる水分の一部が多孔質体に吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、多孔質体への更なる水分の吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、その後の乾燥工程におけるコート層内

の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

【0022】 また、形成された緻密層が、多孔質体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、不具合のない外壁を、高い歩留りで良好に形成することができる。

【0023】 本実施形態のコート材に主成分として含まれるセラミックス粉末のタップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 未満であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に高い歩留りで良好に外壁を形成するといった観点からは、セラミックス粉末のタップかさ密度は $1.34 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.39 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが更に好ましい。なお、第一の発明の実施形態においてはセラミックス粉末のタップ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると $1.50 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましい。また、「主成分としてのセラミックス粉末」というときの「主成分」とは、コート材に含まれる成分のうちセラミックス粉末の組成比率が最も高いことを意味し、具体的には50質量%以上であり、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることが更に好ましい。

【0024】 また、第一の発明の実施形態においては、コート材に含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、その粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する含有割合（以下、「小粒径粉末成分割合」と記す）が80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が $21 \sim 27 \mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が80質量%以下であることが更に好ましく、平均粒子径が $22 \sim 27 \mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が78質量%以下であることが特に好ましい。このように、セラミックス粉末の平均粒子径と小粒径粉末成分割合を、タップかさ密度と同時に規定することにより、多孔質体への水分の吸収が更に効果的に抑制され、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が更に生じ難くなり、形成される外壁

におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が更に生じ難くなるといった効果を奏する。

【0025】 セラミックス粉末の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、 $28\mu\text{m}$ 超であると、外壁の表面が粗くなるために好ましくない。また、小粒径粉末成分割合が80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本実施形態においては、小粒径粉末成分割合の下限值については特に限定されないが、多孔質体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。

【0026】 次に、第二の発明について説明する。第二の発明は、平均粒子径が $20\sim 28\mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が80質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなることを特徴とするコート材である。


【0027】 平均粒子径が $20\sim 28\mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が80質量%以下である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなる第二の発明の一実施形態であるコート材を、例えばセラミックスからなる多孔質体の外周表面等を被覆するように塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、このコート層に含まれる水分の一部が多孔質体に吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、多孔質体への更なる水分の吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

【0028】 また、形成された緻密層が、多孔質体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、不具合のない外壁を、高い歩留りで良好に形成することができる。

【0029】 主成分として含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要性が生じたりするために好ましくなく、 $28\mu\text{m}$ 超であると、外壁の表面が粗くなるために好ましくない。また、小粒径粉末成分割合が80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本実施形態においては、小粒径粉末成分割合の下限值については特に限定されないが、多孔質体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。

【0030】 外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に歩留り良好に外壁を形成するといった観点からは、セラミックス粉末の平均粒子径が $21\sim 27\mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が $22\sim 27\mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が78質量%以下であることが更に好ましい。

【0031】 第一及び第二の発明の実施形態においては、コート材は、アルミノシリケートや炭化珪素等からなるセラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなるものであることが好ましい。セラミックスファイバを含ませることにより、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面に形成される外壁を高強度にすることができ、塗布したコート材を高温で乾燥等した場合にもクラックの発生等をより効果的に防止することができるために好ましい。また、シリカゾルやアルミナゾル等のコロイド状酸化物を含ませることにより、乾燥・脱水することによりセラミックス粉末と結合し、外壁を耐熱性等に優れた強固なものとすることができる。特に、シリカゾルやアルミナゾルは、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上で乾燥することによって不可逆的な結合をすることから、外壁を化学耐久性にも優れたものとすることができる。なお




、セラミックスファイバとしては、アルミノシリケートや炭化珪素等を好適例として挙げるができる。

【0032】 更に、第一及び第二の発明の実施形態において用いられるセラミックス粉末としては、コージェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせる粉末を挙げることができ、コート材が塗布される多孔質体の材質（セラミックスの種類）に合わせて適宜選択することでコート材の親和性を向上させることができるが、特に、コージェライトからなる粉末（コージェライト粉末）が好適に用いられる。コージェライト粉末は熱膨張係数が小さいため、耐熱衝撃性や機械的強度に優れた外壁を形成することができるために好ましい。

【0033】 第一及び第二の発明の実施形態であるコート材は、多孔質体の外周表面等に塗布した場合において、形成されたコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏するものである。従って、このような効果を奏するという特徴を生かし、セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、多孔質体の表面に外壁を形成するために好適に用いられる。

【0034】 第一及び第二の発明の実施形態であるコート材が塗布される多孔質体を構成するセラミックスの種類は特に限定されないが、例えば、コージェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、又はチタニア等のセラミックスを挙げるができる。更に、多孔質体の形状についても特に限定されないが、例えば図1に示すような、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されたセル構造体1等を挙げるができる。

【0035】 図2は、セラミックスハニカム構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。即ち、図1に示すセル構造体1の外周を被覆するように、第一及び第二の発明の実施形態であるコート材を塗布し、これを乾燥及び／




又は焼成することにより、図2に示すような、クラックや剥離等の不具合が極めて生じ難い外壁5を、セル構造体1の外周を被覆するように形成することができる。

【0036】 次に、第三及び第四の発明について説明する。本発明者らは、多孔質体からなるセル構造体は、その外周に塗布されたコート材に含まれる水分を急速に奪い易く、塗布されたコート材により形成された層（コート層）内の各部位で水分含有率差が発生し易くなることを見出した。即ち、これに起因して、①コート層内の各部位で収縮率に差が生じて外壁にクラック等が発生し易く、また、②コート材の粘度が急激に上昇してその塗工性が低下してしまうことを見出し、コート材に主成分として含まれるセラミックス粉末の特性を規定して、多孔質体からなるセル構造体への急激な水分の移動を抑制等することにより、第三及び第四の発明に到達した。

【0037】 第三の発明は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、セラミックス粉末のタップかさ密度が、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする。以下、その詳細について説明する。

【0038】 図1は、セル構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。セル構造体1は、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されている。材質は特に限定されないが、多数の細孔を有する多孔質体であることが必要であるため、通常は、コージェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、又はチタニア等のセラミックスからなる焼結体、特に、コージェライトからなる焼結体が好適に用いられる。コージェライトからなる焼結体は熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性や機械的強度に優れる点において好ましい。なお、セル構造体1の製造方法については後述する。

【0039】 図2は、セラミックスハニカム構造体をその中心軸に垂直な平面



で切断した断面図である。セラミックスハニカム構造体2は、セル構造体1と、このセル構造体1の外周を被覆するように形成された外壁5を備えてなるものである。第三の発明の一実施形態では、セル構造体1の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより外壁5を形成するが、前述のセラミックス粉末のタップかさ密度が、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である。

【0040】 タップかさ密度が前記数値以上である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるスラリー状（又はペースト状）のコート材をセル構造体の外周に塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、この多孔質体であるセル構造体に、コート層に含まれる水分の一部が吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、セル構造体による水分の更なる吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるという効果を奏する。

【0041】 また、形成された緻密層が、セル構造体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、外壁に不具合のないセラミックスハニカム構造体を高い歩留りで良好に製造することができる。

【0042】 主成分としてコート材に含まれるセラミックス粉末のタップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 未満であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に高い歩留りで良好にセラミックスハニカム構造体を製造するといった観点からは、セラミ

ックス粉末のタップかさ密度は  $1.34 \text{ g/cm}^3$  以上であることが好ましく、  
 $1.39 \text{ g/cm}^3$  以上であることが更に好ましい。なお、第三の発明の実施形態においてはセラミックス粉末のタップ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると  $1.50 \text{ g/cm}^3$  以下であることが好ましい。また、「主成分としてのセラミックス粉末」というときの「主成分」とは、コート材に含まれる成分のうちセラミックス粉末の組成比率が最も高いことを意味し、具体的には 50 質量% 以上であり、60 質量% 以上であることが好ましく、65 質量% 以上であることが更に好ましい。

【0043】 また、第三の発明の実施形態においては、コート材に含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が  $20 \sim 28 \mu\text{m}$  であり、かつ、粒子径が  $44 \mu\text{m}$  以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する含有割合（以下、「小粒径粉末成分割合」と記す）が 80 質量% 以下であることが好ましく、平均粒子径が  $21 \sim 27 \mu\text{m}$  であり、かつ、小粒径粉末成分割合が 80 質量% 以下であることが更に好ましく、平均粒子径が  $22 \sim 27 \mu\text{m}$  であり、かつ、小粒径粉末成分割合が 78 質量% 以下であることが特に好ましい。このように、セラミックス粉末の平均粒子径と小粒径粉末成分割合が、タップかさ密度と同時に規定されたセラミックス粉末を主成分として含むコート材を使用することにより、セル構造体への水分の吸収が更に効果的に抑制され、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が更に生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が更に生じ難くなるといった効果を奏する。


【0044】 セラミックス粉末の平均粒子径が  $20 \mu\text{m}$  未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要があるが生じたりするために好ましくなく、 $28 \mu\text{m}$  超であると、外壁の表面が粗くなるために好ましくない。また、小粒径粉末成分割合が 80 質量% 超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本実施形態においては小粒径粉末成分割合の下限値については特に限定されないが、セル構造体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると 50 質量% 以上であることが好ましい。



【0045】 次に、第四の発明について説明する。第四の発明は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、セラミックス粉末に含まれる、小粒径粉末成分割合が、80質量%以下であることを特徴とする。以下、その詳細について説明する。

【0046】 第四の発明の一実施形態において用いるセル構造体や、製造されるセラミックスハニカム構造体の全体的な構成自体は、既に述べた第三の発明の一実施形態において用いたものと同様である（図1，2参照）。第四の発明の一実施形態では、図2に示すように、セル構造体1の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と水とを含んでなるコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより外壁5を形成するが、前述のセラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 28 \mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が80質量%以下である。

【0047】 平均粒子径が前記数値範囲内であるとともに、小粒径粉末成分割合が前記数値以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるスラリー状（又はペースト状）のコート材をセル構造体の外周に塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、この多孔質体であるセル構造体にコート層に含まれる水分の一部が吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、セル構造体による水分の更なる吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。




【0048】 また、形成された緻密層が、セル構造体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、外壁に不具合のないセラミックスハニカム構造体を高い歩留りで良好に製造することができる。

【0049】 主成分としてコート材に含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要があるために好ましくなく、 $28\mu\text{m}$ 超であると、外壁の表面が粗くなるために好ましくない。また、小粒径粉末成分割合が80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本実施形態においては小粒径粉末成分割合の下限值については特に限定されないが、セル構造体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。

【0050】 外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に歩留り良好にセラミックスハニカム構造体を製造するといった観点からは、セラミックス粉末の平均粒子径が $21\sim 27\mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が $22\sim 27\mu\text{m}$ であり、かつ、小粒径粉末成分割合が78質量%以下であることが更に好ましい。

【0051】 また、第三及び第四の発明の実施形態においては、コート材が、アルミノシリケートや炭化珪素等からなるセラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなることが好ましい。セラミックスファイバを含ませることにより、セラミックスハニカム構造体の外壁を高強度にすることができ、塗布したコート材を高温で乾燥等した場合にもクラックの発生等をより効果的に防止することができるために好ましい。また、シリカゾルやアルミナゾル等のコロイド状酸化物を含ませることにより、乾燥・脱水することによりセラミックス粉末と結合し、外壁を耐熱性等に優れた強固なものとすることができる。特に、シリカゾルやアルミナゾルは、1



50℃以上で乾燥することによって不可逆的な結合をすることから、外壁を化学耐久性にも優れたものとすることができる。なお、セラミックスファイバとしては、アルミノシリケートや炭化珪素等を好適例として挙げることができる。


【0052】 更に、第三及び第四の発明の実施形態において用いるセラミックス粉末としては、コージェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせる粉末を挙げることができ、コート材が塗布されるセル構造体の材質に合わせて適宜選択することでコート材の親和性を向上させることができるが、特に、コージェライトからなる粉末（コージェライト粉末）が好適に用いられる。コージェライト粉末は熱膨張係数が小さいため、耐熱衝撃性や機械的強度に優れた外壁を形成することができるために好ましい。

【0053】 第三及び第四の発明の実施形態においては、セルの断面形状に特に制限はないが、製作上の観点から、例えば図2に示すような四角形をはじめとして、三角形、六角形、又はコルゲート形状のうちのいずれかの形状のものを用いることが好ましい。更に、用いるセル構造体の断面形状についても特に制限はなく、例えば図2に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、若しくは三角・略三角・四角・略四角形状等の多角形状、又は異形状のものを用いることが好ましい。

【0054】 次に、図1に示すセル構造体1の製造方法について説明する。第三及び第四の発明の実施形態においてはセル構造体の製造方法について特に制限はなく、以下に示すような製造方法を採用すればよい。

【0055】 適当な硬度に調整した坯土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度となるように押出し可能な口金を用いて押出成形し、乾燥及び焼成することにより、セラミックスからなるハニカム構造の焼結体を得ることができる。次いで、適当な研削加工方法により焼結体の外周部を研削加工して除去すれば、図1に示すようなセル構造体1を製造することができる。

【0056】 なお、例えば図3に示すように、セル構造体1を、複数のセル3の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部10によって目封じした



構造としてもよい。このような構造のセル構造体 1 の入口側端面 B から被処理ガス  $G_1$  をセル 3 に導入すると、ダストやパーティキュレートが隔壁 4 において捕集される一方、多孔質の隔壁 4 を透過して隣接するセル 3 に流入した処理済ガス  $G_2$  が出口側端面 C から排出されるため、被処理ガス  $G_1$  中のダストやパーティキュレートが分離された処理済ガス  $G_2$  を得ることができる。即ち、図 3 に示すような構造のセル構造体 1 を用いれば、フィルタとしての機能を有するセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

【0057】 上記のような目封じ部を有するセル構造体を製造するには、例えば押出成形後の段階又は乾燥後の段階で、所定のセルの開口部に目封じ材を導入すればよい。目封じ材としては、熱膨張率の相違等を考慮し、セル構造体を構成する材質と同材質のものを用いることが好ましい。目封じ材の導入後、乾燥及び焼成して焼結体とし、次いで、適当な研削加工方法により焼結体の外周部を研削加工して除去すれば、図 3 に示すようなセル構造体 1 を製造することができる。

【0058】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0059】

(セル構造体の製造)

タルク、カオリン、アルミナ、シリカ等を、焼成後の組成がコージェライトの理論組成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) となるように混合したコージェライト原料粉末に、成形助剤、造孔剤、及び水を加え、混合・混練してなる坏土を押出成形し、乾燥することによって、ハニカム構造の乾燥体を製造した。この乾燥体については、複数のセル 3 の開口部に目封じ材を導入し、再度乾燥することによって、複数のセル 3 の入口側端面 B と出口側端面 C とを互い違いに目封じ部 10 によって目封じした構造の目封じ乾燥体とした (図 3 参照)。この目封じ乾燥体を焼成して焼結体とした後、外周部を研削加工により除去して外径を調整し、外径 265 mm のセル構造体 1 を製造した。なお、このセル構造体 1 の長さ (BC 間距離) は 178 mm、隔壁厚さは 0.43 mm、セルピッチは 2.5 mm である。

## 【0060】

(コート材の調製)

タップかさ密度、平均粒子径、及び小粒径粉末成分割合が異なるコーゼライト粉末を主成分として、コート材（実施例1～5、比較例1）を調製した。コート材に含まれる成分、及び各成分の配合割合（質量％）を表1に示す。また、コーゼライト粉末のタップかさ密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）、平均粒子径（ $\mu\text{m}$ ）、及び小粒径粉末成分割合（％）を表2に示す。なお、使用したコーゼライト粉末の各種物性値の測定方法を以下に示す。

## 【0061】

[タップかさ密度]：

JIS R 1628-1997「ファインセラミックス粉末のかさ密度測定方法」の定容積測定法に従って測定した。

## 【0062】

[平均粒子径、粒子径が $4.4\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する割合（小粒径粉末成分割合）]：

JIS R 1629-1997「ファインセラミックス原料のレーザ回折・散乱法による粒子径分布測定方法」に従って測定した。なお、測定装置はLA-910（（株）堀場製作所製）を使用した。

## 【0063】

【表1】

成分	配合割合（質量％）
コーゼライト粉末	60.0
シリカゾル（コロイダルシリカ）	18.0
セラミックスファイバ	3.0
分散剤	0.6
有機バインダ	0.2
防腐剤	0.2
水	18.0

## 【0064】

【表 2】

	セラミックス (コージエライト) 粉末			剥れ部発生数 (箇所)			クラック数 (本)				
	タッパかさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均粒子径 (μm)	小粒径粉末成分 割合 (質量%)	試験料			初期	耐熱衝撃性試験後 <sup>*1</sup>			
				No. 1	No. 2	No. 3		500℃	550℃	600℃	650℃
比較例 1	1.27	22.3	84	3	5	2	35	46 (11)	57 (11)	59 (2)	64 (6)
実施例 1	1.34	22.1	80	0	0	0	3	3 (0)	3 (0)	4 (1)	5 (1)
実施例 2	1.39	22.9	77	0	0	0	0	0 (0)	1 (1)	1 (0)	2 (1)
実施例 3	1.44	21.0	78	0	0	0	1	1 (0)	1 (0)	1 (0)	1 (0)
実施例 4	1.45	26.3	67	0	0	0	0	0 (0)	0 (0)	1 (1)	1 (0)
実施例 5	1.45	24.7	73	0	0	0	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)

\* 1 : カッコ内の数値は、一段階低い試験温度におけるクラック数 (但し、「500℃」の欄については「初期」のクラック数) からみたクラックの増加数 (本) を示す数値である。

## 【0065】

(セラミックスハニカム構造体の製造)

所定の外周コート機を使用して、前述のセル構造体の外周を被覆するように前述のコート材を塗布した後、乾燥することにより、塗布したコート材を硬化させて外壁を形成し、所定寸法のセラミックスハニカム構造体（外径 266.6 mm × 長さ 178 mm、外壁厚 0.8 mm）を製造した（実施例 1～5、比較例 1）。なお、各実施例及び比較例について、各々 3 試料（No. 1～3（n=3））製造した。

## 【0066】

(剥れ部発生数の測定)

外周コート機を使用してコート材を塗布するに際して生じた、目視で確認できる剥れ部の数（剥れ部発生数（箇所））を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【0067】

(クラック数の測定)

製造した各セラミックスハニカム構造体の外壁に生じた、目視で確認できるクラック数（本）を測定した。結果を表 2（「初期」の欄）に示す。また、各セラミックスハニカム構造体について所定の耐熱衝撃性試験を 500～650℃の温度で実施し、試験後における外壁に生じたクラック数（本）を測定した。結果を表 2 に示す。なお、耐熱衝撃性試験の実施方法を以下に示す。

## 【0068】


[耐熱衝撃性試験]：

JASO M 505-87「自動車排気ガス浄化触媒用セラミックスモノリス担体の試験方法」の耐熱衝撃性試験方法に従って実施した。

## 【0069】

(結果)

表 2 に示す結果から明らかなように、比較例 1 ではコート材を塗布するに際して生じた剥れ部の数が 2～5 箇所であったのに対し、実施例 1～5 ではコート材を塗布するに際して、剥れ部が全く発生しなかった。比較例 1 のコート材はセル構造体に急速に水分を奪われて、粘度が急激に上昇して伸び難くなり、塗工性が



良好ではないために剥れ易かったものと考えられる。

【0070】 また、実施例 1～5 で製造した各セラミックスハニカム構造体の外壁に生じたクラック数（耐熱衝撃性試験前）は、比較例 1 で製造したセラミックスハニカム構造体の外壁に生じたクラック数（耐熱衝撃性試験前）と比較して極めて少ないことが判明した。更に、実施例 1～5 で製造した各セラミックスハニカム構造体は、耐熱衝撃性試験後においても、顕著なクラック数の増加が認められなかった。これは、初期段階（耐熱衝撃性試験前）におけるクラックがなかった（又は極端に少なかった）ために、このようなクラックを起点として新たなクラックが進展することがなく、耐熱衝撃性に優れた外壁が形成されたためと考えられる。

【0071】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のコート材（第一の発明）は、主成分として含まれるセラミックス粉末のタップかさ密度が所定の数値以上であるため、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に外壁を形成することができる。

【0072】 また、本発明のコート材（第二の発明）は、主成分として含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が規定されるとともに、セラミックス粉末に含まれる、所定粒子径以下の粉末成分の割合が、所定の割合以下であるため、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に外壁を形成することができる。

【0073】 本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法（第三の発明）によれば、セル構造体の外周に塗布するコート材に含まれるセラミックス粉末のタップかさ密度が、所定の数値以上であるため、外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難く、製造歩留り良好にセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

【0074】 また、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法（第四の発明）によれば、セル構造体の外周に塗布するコート材に含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が規定されるとともに、セラミックス粉末に含まれる、所定粒子径以下の粉末成分の割合が、所定の割合以下であるため、外壁におけるクラッ





クの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難く、製造歩留り良好にセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 セル構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 2】 セラミックスハニカム構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

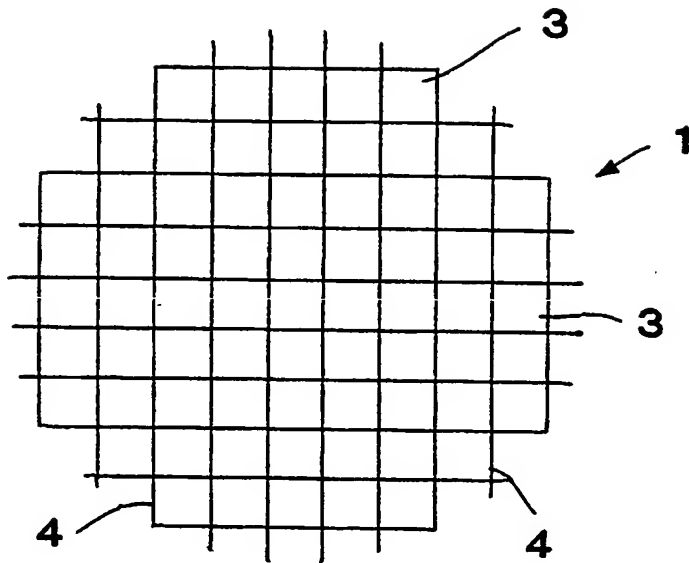
【図 3】 複数のセルを互い違いに目封じ部によって目封じした構造のセル構造体の模式的断面図である。

【符号の説明】

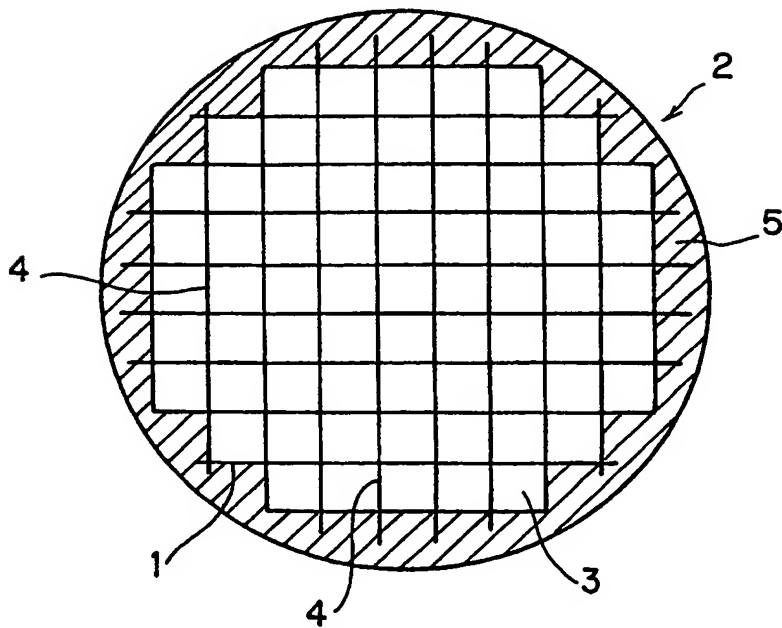
1…セル構造体、2…セラミックスハニカム構造体、3…セル、4…隔壁、5…外壁、10…目封じ部、B…入口側端面、C…出口側端面、G<sub>1</sub>…被処理ガス、G<sub>2</sub>…処理済ガス。

【書類名】 図面

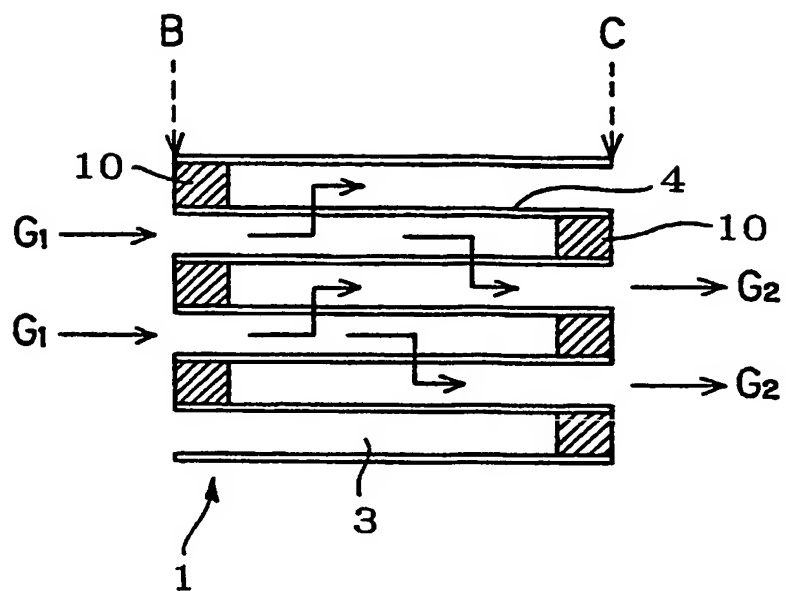
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に外壁を形成することができるコート材、及び外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難く、製造歩留り良好なセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 タップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成してセラミックスハニカム構造体を製造する。

【選択図】 なし



【書類名】	出願人名義変更届
【提出日】	平成15年12月16日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003- 2775
【承継人】	
【識別番号】	000004064
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社
【承継人代理人】	
【識別番号】	100088616
【弁理士】	
【氏名又は名称】	渡邊 一平
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	009689
【納付金額】	4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-002775
受付番号	50302066724
書類名	出願人名義変更届
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 16 年 2 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【承継人】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】	100088616
【住所又は居所】	東京都台東区浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊 星タワービル 3 階 渡邊一平国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 一平

特願 2003-002775

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名

日本碍子株式会社

特願 2003-002775

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000221236]

1. 変更年月日

1990年 8月21日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋久松町四番四号 糸重ビル

氏 名

東芝モノフラックス株式会社

2. 変更年月日

2003年 6月23日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋久松町四番四号 糸重ビル

氏 名

サングパン・ティーエム株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**